

TSUBAME 共同利用 令和 5 年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 計算化学を利用した有機薄膜材料の構造解析

英文: Structural analysis of organic thin-layered materials by theoretical calculations

利用課題責任者 吉越 裕介

First name Surname Yusuke Yoshigoe

所属 東京理科大学理学部第一部化学科

Affiliation Department of chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science

URL <https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/chemist/>

邦文抄録(300 字程度)

高次元性の有機薄膜材料は不溶性の場合が多い。ゆえに、有機化学における一般的な溶液での構造解析は、困難である。従って、固体として測定したスペクトル情報と計算化学的なシミュレーションの組み合わせによって、構造解析をおこなう必要がある。本課題では、我々がこれまでに合成した薄膜材料について、固体でのスペクトル測定と計算化学を用いたスペクトルシミュレーションを組み合わせることで、その構造解析をおこなった。

英文抄録(100 words 程度)

Organic thin-layered film materials of high dimensional nature are often insoluble. Therefore, it is difficult to carry out the common structural analysis in a solution such as NMR, absorption, fluorescence, and IR/Raman spectra. Therefore, it is necessary to perform structural analysis by combining spectral information measured as in a solid with computational chemistry simulations. In this project, we have carried out spectral simulations using computational chemistry for the thin-layered film materials we have synthesized, and applied them to structural analysis by comparison of them with experimental data.

Keywords: Organic thin-layered film, Platinum-acetylide complex, Spectral simulation

背景と目的

固体材料は、溶液下での測定が困難な場合が、一般的な有機化学で用いられる構造解析(溶液下での NMR, IR/Raman, 吸光・発光分光など)が困難である。固体を“固体のまま”測定する必要がある。しかし、例えば固体 NMR は一般にブロードなシグナルで観測され、それゆえに溶液 NMR のそれよりも得られる情報(カップリング定数など)が少ない。これは構造解析に困難を与える。

本課題においては、我々が開発した固体薄膜材料について、計算化学的なスペクトルのシミュレーションと固体で実測したスペクトル(特に IR やラマンスペクトル)との比較を行い、その構造情報の精査を目的とした。

概要

本研究ではまず、我々の合成した白金-アセチリド含有ポリマーの薄膜材料 A に関して、その部分構造を切り出して(これを B とする)、Gaussian 16 による構造最適化をおこなった。算出された構造を用いて、振動数

計算をおこない、その IR および Raman スペクトルのシミュレーションをおこなった。これを A の実測のスペクトルと比較することで、A のマイクロ構造が想定された構造と同一らしいことを帰属した。

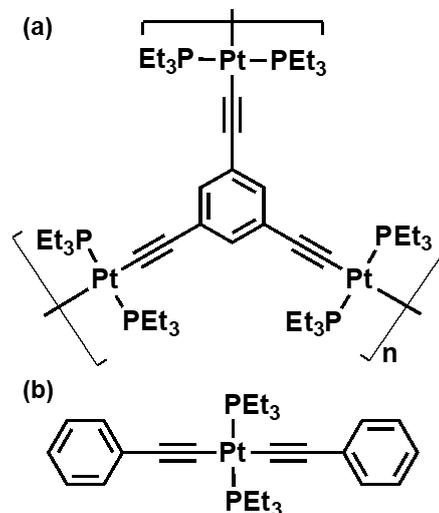


図1. (a) 白金-アセチリド含有ポリマーA; (b) 部分構造の切り出しB

結果および考察

実測した高分子薄膜 A の IR スペクトルから 2084 cm^{-1} ~ 2108 cm^{-1} , ラマンスペクトルから 2092 cm^{-1} ~ 2099 cm^{-1} にピークを観測した. 実測した部分構造 B の IR スペクトルからは 2102 cm^{-1} , ラマンスペクトルからは 2092 cm^{-1} に類似のピークを観測した. 部分構造 B の量子化学計算による IR あるいはラマンスペクトルのシミュレーションからは, B に含まれるアルキン部位に由来したシグナルが 2100 cm^{-1} 付近に中程度の強度で観測できることが分かった. これは実測のそれとよく一致しており, 高分子薄膜 A には白金—アセチリド型の錯体構造が含まれることが分かった.

まとめ、今後の課題

我々の合成した高分子薄膜 A には白金アセチリド構造が含まれることが分かった. これは, 量子化学計算に基づくスペクトルシミュレーションと実測のスペクトルとの比較によって明らかにしたものである.

今後は, A の周期構造の切り出しによる量子化学計算ならびにスペクトルシミュレーションにより, より詳細な構造解析をおこなう予定である.